13.11.03

RECEIVED

09 JAN 2004

PCT

**WIPO** 

#### 玉 特 許 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

番

Application Number:

2002年11月14日

特願2002-331269

[ST. 10/C]:

願

出

[JP2002-331269]

出 願 Applicant(s):

東洋合成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月18日



【書類名】

特許願

【整理番号】

T012002030

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩4-2-1 東洋合成工業株式

会社 感光材研究所内

【氏名】

宇都宮 伸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩4-2-1 東洋合成工業株式

会社 感光材研究所内

【氏名】

山田 聖悟

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩4-2-1 東洋合成工業株式

会社 感光材研究所内

【氏名】

高野 和浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩4-2-1 東洋合成工業株式

会社 感光材研究所内

【氏名】

宮崎 光晴

【特許出願人】

【識別番号】

000222691

【氏名又は名称】

東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】

栗原 浩之

ページ: 2/E

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要



明細書

【発明の名称】

感光性樹脂組成物および含水ゲルの形成方法

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式(1)に示される化合物を付加させた、固形分酸価が150mgKOH/g以上であるポリ(メタ)アクリル酸系水溶性感光性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)と、水(C)とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【化1】

 $R^1 = H$ , Me

 $R^2$ =炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

【請求項2】 請求項1において、前記(メタ)アクリル酸系ポリマーの前記一般式(1)で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

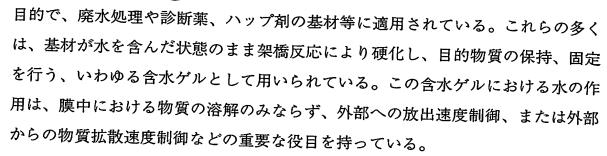
## 【発明の属する技術分野】

本発明は、光重合型の感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

ポリ(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ中和物は、種々の薬効成分、酵素 類等、親水性の生理活性物質と混合性が良好なため、それら物質の保持、固定の



#### [0003]

従来、ポリ(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ中和物の含水ゲル形成においては、熱硬化反応が用いられてきた。しかしながら、熱に不安定な物質や揮発性物質をゲル中に固定化する場合、低温にて反応を進める必要があり、数日間という非常に長時間をかけなければ、ゲル形成・固定化が十分に進行しないという問題があった(例えば、特許文献1参照)。

#### [0004]

近年、これらの分野において、熱に不安定な酵素等の生理活性物質、あるいは 菌体を非加熱で固定化するという優れた方法として、光硬化性樹脂を用いた方法 が認知されつつある(例えば、特許文献 2 、 3 および 4 参照)。

#### [0005]

しかしながら、これらの文献に例示された感光性樹脂のうち、いわゆるPVA -SbQ樹脂では、化合物の構造上カチオン性の部位を持っているため、生理活性物質、酵素、菌体の固定において混合溶解可能な化合物の範囲が限定される欠点があることに加え、水を多く含んだ状態では、感度が極端に低下するため、乾燥工程を入れられない化合物を含水状態のまま固定化したい場合には十分な硬化性が得られず、ゲルの強度が不足する問題があった。

## [0006]

セルロース系ポリマーを用いた重合型組成物の場合、感度が十分とはいえず、 事実上、必要な硬化性を得るためには重合性モノマーの添加が不可欠となっている。この重合性モノマーを光硬化反応において完全にポリマー化させることは、 実質的に不可能であり、残留した未反応モノマーが酵素活性阻害や皮膚刺激といった問題を引き起こすため、実際に酵素固定やハップ剤の目的に適用することは 困難である。



エポキシ基を持つ (メタ) アクリル酸エステルを用いて、ポリ (メタ) アクリル酸に重合性の架橋部位を持たせる試みは、以前から知られている (例えば、特許文献 5 参照)。しかしながら、これらの文献において、光硬化性および水を含有する組成物に関する記載は無く、発明者らが目的とする含水ゲル形成用途に適用できるものではない。

### [0008]

同様にエポキシ基を持つ(メタ)アクリル酸エステルを用い、ポリ(メタ)アクリル酸系共重合体に架橋基を導入する試みは幾つか報告されているが(特許文献 6、7参照)、これらは光硬化性を持つが、いずれもフォトレジストへの適用を目的としており、水溶性が p H に依存し、弱酸性から中性の範囲において十分な水溶性を有するものでなく、発明者らが目的とする含水ゲル形成に際し、種々の化合物との相溶性、ゲルの含水率において十分な物性を持つものではない。

#### [0009]

【特許文献1】 特開平05-320612号公報(段落 [0013] ~ [0017] 等)

【特許文献2】 特公平8-23545号公報 (第2頁等)

【特許文献3】 特開平2-240555号公報 (第2頁)

【特許文献4】 特開平2-308805号公報 (第3頁等)

【特許文献 5】 特開昭 4 9 - 9 8 8 7 8 号公報 (第 3 頁等)

【特許文献 6 】 特開平 1 0 - 3 1 6 7 号公報 (段落 [0 0 0 5] ~

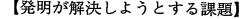
[0010]等)

【特許文献7】 特開平4-337087号公報 (段落 [0007]~[0010]等)

【特許文献8】 特開平11-327139号公報 (段落 [0005]~ [0016]等)

【特許文献9】 特開2001-58972号公報 (段落 [0005]~[0025]等)

[0010]



これまで述べてきたように、ポリ (メタ) アクリル酸は、ハップ剤、診断薬、 廃水処理などにおいて、含水ゲルを形成するために重要な化合物であり、かつこ れらの用途において光硬化法は有効であるにもかかわらず、これを組合せた手法 で実用的なものは、全く見られない。

#### [0011]

本発明は、このような事情に鑑み、ポリ(メタ)アクリル酸を用い、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法を提供することを課題とする。

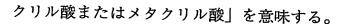
#### [0012]

なお、近年、エポキシ基を持つアクリル酸エステルを用いて合成した、架橋性ポリマー、オリゴマーとして、エポキシ基とアクリル基の間にスペーサーとしてアルキレン基を導入したものが報告されている(例えば、特許文献 8、9参照)。これらは、アルキレン基のスペーサー効果により(メタ)アクリル基の自由度が増し、反応速度の向上、硬化物への靭性付与などの物理物性向上に加え、毒性、刺激性の低下など、安全性にも有利な優れたものである。しかしながら、これらの文献においても水溶性または水を含有する組成物に関する記述は無く、記載例においても水溶性は認められないものであり、発明者らの目的とする含水ゲル形成は不可能であった。

## [0013]

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、 (メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部と、下記一般式 (1) に示される 化合物との付加反応によって得られるポリ (メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂を用いることにより、ポリ (メタ) アクリル酸を用いた、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲル形成方法を 完成するに至った。なお、本明細書において、「 (メタ) アクリル酸」は、「ア



#### [0014]

かかる本発明の第1の態様は、(メタ)アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式(1)に示される化合物を付加させた、固形分酸価が150mgKOH/g以上であるポリ(メタ)アクリル酸系水溶性感光性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)と、水(C)とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

#### [0015]

#### [12]

 $R^1=H$ , Me

 $R^2$ =炭素数2 $\sim$ 10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

#### [0016]

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記(メタ)アクリル酸系ポリマーの前記一般式(1)で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

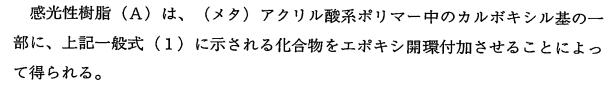
## [0017]

本発明の第3の態様は、第1または2の態様の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法にある。

#### [0018]

本発明の感光性樹脂組成物は、ポリ (メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂 (A) と、光重合開始剤 (B) と、水 (C) を含有する。

#### [0019]



#### [0020]

この一般式(1)に示される化合物としては、例えば、2ーヒドロキシエチル アクリレートグリシジルエーテル、2ーヒドロキシエチルメタクリレートグリシ ジルエーテル、2ーヒドロキシプロピルアクリレートグリシジルエーテル、2ー ヒドロキシプロピルメタクリレートグリシジルエーテル、4ーヒドロキシブチル アクリレートグリシジルエーテル、4ーヒドロキシブチルメタクリレートグリシ ジルエーテル等を挙げることができる。

#### [0021]

また、(メタ)アクリル酸系ポリマーは、(メタ)アクリル酸ホモポリマーでも、(メタ)アクリル酸モノマー、その他のビニルモノマー及び(メタ)アクリレートモノマーから選択される 2 種以上を共重合したものでもよく、さらにそれらを一般式(1)の化合物以外の側鎖変性を行ったものでもよい。何れにしても、一般式(1)に示される化合物との付加反応後に固形分酸価 150 m g K O H / g以上、好ましくは 170 m g K O H / g以上となるよう選択されなければならない。

#### [0022]

感光性樹脂(A)の分子量は特に制限はないが、重量平均分子量が5000~200000の範囲が好ましい。5000未満では、十分な硬化性が得られない場合があり、また、2000000を超えると非常に高粘度となり、合成および組成物の塗布に際して取扱いが困難になるからである。

#### [0023]

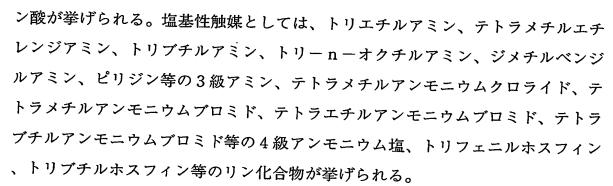
一般式(1)の化合物の付加率は、目的とする硬化物の架橋密度、機械的強度によって決定されるべきものであり、特に限定はないが、付加後の感光性樹脂(A)の固形分酸価は、150mgKOH/g以上、好ましくは170mgKOH/g以上でなければならない。固形分酸価が150mgKOH/g未満の場合、十分な水溶性が得られないからである。



(メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に、一般式(1)に 示される化合物を付加させて感光性樹脂(A)を得る反応は、通常、溶液中で熱 、または触媒もしくはその併用で行われる。溶液を構成する溶媒は特に制限はな いが、用いる(メタ)アクリル酸系ポリマーが溶解する組成が好ましい。一例と して、水、メタノール、エタノール、IPA、nーブタノール、secーブタノ ール、イソブタノール、 t e r t ープタノール、エチレングリコール、ジエチレ ングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレ ングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコー ルモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリ コールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエ チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル アセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレ ングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエ ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモ ノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレング リコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピ レングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等 のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレ ングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチ ルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチ ルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ トアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。

## [0025]

反応に使用する触媒に制限はないが、一例として、酸触媒では、硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸、BF3等のルイス酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、pートルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホ



#### [0026]

反応温度に特別な制限はないが、通常、室温から120℃の範囲が好適に用いられる。

#### [0027]

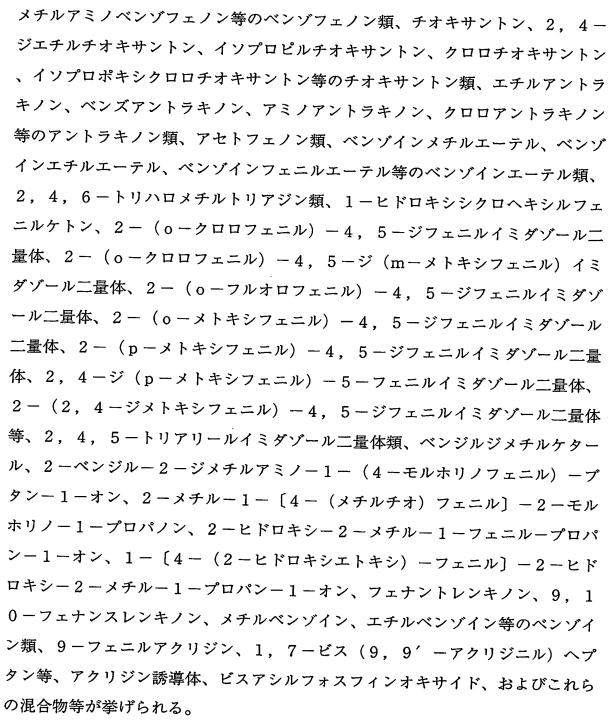
水以外の溶剤を用いて合成された感光性樹脂から、本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、単に水で希釈するのみでも良いが、溜去による溶剤置換、または乾燥固化後に水溶解、あるいは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルといった非極性溶剤に投入し固形分を析出分離後、水に再溶解させてもかまわない。

#### [0028]

なお、感光性樹脂(A)に残存するカルボキシル基は、酸型のままでも、アルカリ化合物で中和されていても良い。このアルカリ化合物に特に制限はないが、一例を挙げるなら、リチウム、ナトリウム、カリウム等の無機アルカリ、アンモニア、1~3級のアルキルアミン、4級アンモニウム化合物等が適用できる。また、中和度に制限はなく、使用目的に応じたpHになるよう、適宜調整すれば良い。

## [0029]

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤が必須である。また、光重合開始剤に加えて光増感剤を添加してもかまわない。光重合開始剤は、組成物中に溶解、もしくは分散させるか、感光性樹脂に対し化学的に結合させてもかまわない。適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビスーN, Nージメチルアミノベンゾフェノン、ビスーN, Nージエチルアミノベンゾフェノン、ビスーN, Nージエチルアミノベンゾフェノン、ビスーN, Nージエチルアミノベンゾフェノン、4ーメトキシー4′ージ



## [0030]

これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することも出来る。これらの例として、 p ージメチルアミノ安息香酸エチル、 p ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、 エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

#### [0031]

また、本発明の感光性樹脂組成物には、感度、硬化物物性調整の目的で、重合 性モノマーを添加することも可能である。一例として、ポリエチレングリコール ジアクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、ポリエチレングリコール ジメタクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパ ンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロール プロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリ メチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキ シトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート、 トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタ ントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチ ロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレー ト、ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレン基の数が2~14の もの)、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(プロピレン基の数が2~ 14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリ トールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジ ペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチ レンジアクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、 ビスフェノールAジオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAジオキシ エチレンジメタクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジアクリレー ト、ビスフェノールAトリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールA デカオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジメ タクリレート、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽 和基を有する化合物(etaーヒドロキシエチルアクリレート、etaーヒドロキシエチ ルメタクリレート等)とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のア ルキルエステル(アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、ア クリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエス テル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、 メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等)などが挙げられる。

#### [0032]

さらにその他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、界面活性剤、 消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

#### [0033]

上記本発明の感光性樹脂組成物は、低濃度状態でも高感度であるため、例えば、固形分濃度3%以下の低濃度水溶液としても光重合反応することにより、含水ゲルを形成することができる。

#### [0034]

また、本発明の感光性樹脂組成物は、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、 菌体等を混合することができる。この場合は、各種の薬効成分、酵素、菌体等を 含有する感光性樹脂組成物を光硬化させることにより、各種の薬効成分、酵素、 菌体等を包含した含水ゲルを形成することができる。勿論、本発明の感光性樹脂 組成物から含水ゲルを形成した後に、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させ てもよい。

#### [0035]

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、通常のレジスト組成物と同様にパターニングすることができるため、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等をフォトリソグラフィーによりパターニングすることも可能である。

#### [0036]

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、この感光性樹脂を用いて構成される感光性樹脂組成物の種類、使用目的によって異なるため、あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

## [0037]

## (実施例1)

ポリアクリル酸(日本触媒社製:アクアリックAS-58 重量平均分子量80万)10gを75gのメタノールに加熱溶解させた後、4-ビドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(日本化成社製:4HBAGE)1.6gと反応促進のための触媒としてピリジン1.1gを加え、55  $\mathbb C$  の湯浴中で24 時間

#### [0038]

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表 1 の濃度に希釈し、それぞれを試験管に入れ、密栓した状態で、照度 2 5 0 mW/c m 2 のメタルハライドランプUV 照射機にて、4 秒間 U V 照射を行った後、試験管を直立させて栓を空け、重さ 5 5 g の鉄球を液面に置いて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。

#### [0039]

## 【表1】

				T		
固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
i					/ -	1070
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

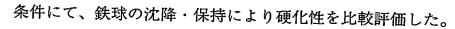
#### [0040]

#### (実施例2)

実施例1で合成した感光性樹脂(A)の水溶液を水酸化ナトリウムで中和し、pH=6.0、不揮発分濃度10.4%の水溶液を得た。この溶液100gに対し、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバスペシャルティケミカルズ社製:IRGACURE-2959)0.08gを加え、感光性樹脂組成物水溶液を得た。

### [0041]

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表2の濃度に希釈し、実施例1と同様の



[0042]

#### 【表2】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

#### [0043]

#### (比較例1)

PVA-SbQ樹脂(東洋合成工業社製:SPP-H-13 重合度1700)を水にて表3の濃度に希釈し、実施例1と同様の方法により、硬化性を評価した。

#### [0044]

#### 【表3】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	沈降	沈降	沈降	保持	保持

## [0045]

表1~3に示すように、実施例1及び2では固形分濃度が3%と低濃度水溶液であっても強固で均一な含水ゲルであり、鉄球を保持することができた。一方、比較例1では固形分濃度8%と、実施例と比べて高濃度の水溶液としないと鉄球を保持することができなかった。

#### [0046]

#### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の感光性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、また、非常に高速に、かつ低濃度でも強固で均一な含水ゲルを形成できるため、たいへん有用なものである。



要約書

#### 【要約】

【課題】 ポリ(メタ)アクリル酸を用い、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式(1) に示される化合物を付加させた、固形分酸価が150mgKOH/g以上であるポリ(メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂(A) と、光重合開始剤(B)と、水(C)とを含有させて感光性樹脂組成物とする。

## 【化1】

 $R^1=H$ , Me

 $R^2$ =炭素数2 $\sim$ 10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

### 【選択図】

なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-331269

受付番号 50201724561

書類名 特許願

担当官 第一担当上席 0090

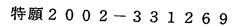
作成日 平成14年11月15日

<認定情報・付加情報>

平成14年11月14日

次頁無





# 出願人履歴情報

識別番号

[000222691]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月 5日 新規登録 千葉県市川市上妙典1603番地 東洋合成工業株式会社